



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 56 622 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 7/18**  
C 08 K 5/5415

⑳ Aktenzeichen: 101 56 622.0  
㉔ Anmeldetag: 17. 11. 2001  
㉚ Offenlegungstag: 28. 5. 2003

**DE 101 56 622 A 1**

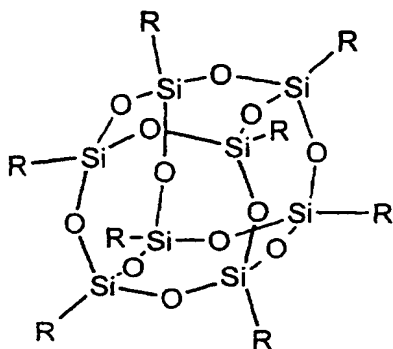
⑦① **Anmelder:**  
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und  
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑦② **Erfinder:**  
Jost, Carsten, Dr., 45770 Marl, DE; Kühnle, Adolf,  
Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE; Abbenhuis,  
Hendrikus Cornelis Louis, Dr., Nuenen, NL

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Oligomere Silasesquioxane, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  mit  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  = gleiche oder ungleiche, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylreste oder Wasserstoff und  $a + b + c + d + e + f + g + h = 8$  und der Struktur 1



1

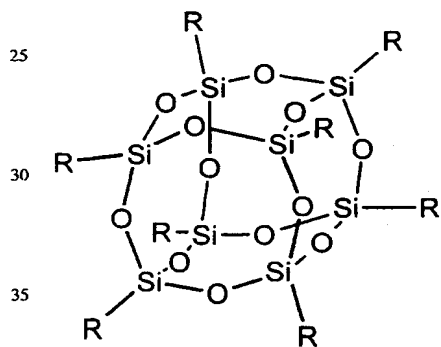
sowie deren Verwendung für die Synthese von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von funktionalisierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese und Modifizierung von Polymeren.

**DE 101 56 622 A 1**

[0001] Oligomere Silasesquioxane können zur Synthese und Modifizierung von Polymeren mit einem breiten Anwendungsfeld verwendet werden. Die resultierenden Polymere können beispielsweise in Coatings und Klebstoffen, in Formteilen aus Kunststoff, in Fasern oder Verpackungsmaterialien Verwendung finden. Dadurch dass die Silasesquioxane hinsichtlich ihrer Struktur in einer großen Variationsbreite hergestellt werden können, sind die Eigenschaften der aus Silasesquioxanen herstellbaren bzw. mit ihnen modifizierbaren Polymere über einen großen Bereich beeinflussbar. Zahlreiche thermische und mechanische Eigenschaften von Polymeren lassen sich durch das Copolymerisieren, Aufpfropfen, Grafting bzw. Blending von Silasesquioxanen verbessern, so sind z. B. hier die verschiedenen Moduli, die Temperaturstabilität, die Haftungseigenschaften gegenüber einer Vielzahl von Werkstoffen, die Oxidationsstabilität und die Kratz- und Reißfestigkeit zu nennen.

[0002] Neuerdings gewinnen metallhaltige Silasesquioxane auch hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als Katalysatoren immer mehr an Bedeutung (Chem. Eur. J. 2000, 6, 25–32).

[0003] Wie Voronkov und Lavrent'ev beschreiben, erfolgt die Synthese von vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen in der Regel durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller  $\text{RSiY}_3$ -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe wie z. B. Cl, Alkoxid oder Siloxid darstellt (Top. Curr. Chem. 1982; 102, 199–236). Reaktionsgeschwindigkeit, Oligomerisationsgrad und Ausbeute hängen demnach von der Konzentration an  $\text{RSiY}_3$ -Monomer, dem Solvens, den Substituenten R bzw. Y, der Temperatur, der Menge an zugesetztem  $\text{H}_2\text{O}$  und dem Katalysator ab. Für die hydrolytische Kondensation wird der Einsatz von sauren und basischen Katalysatoren beschrieben. Als Basen werden neben KOH auch  $\text{Me}_4\text{NOH}$ ,  $\text{Et}_4\text{NOH}$  und Trimethylbenzylammoniumhydroxid eingesetzt. Generell werden jedoch sehr lange Reaktionszeiten und nur höchst unbefriedigende Ausbeuten beobachtet. Dennoch werden verschiedene vollständig kondensierte Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  und der Struktur 1

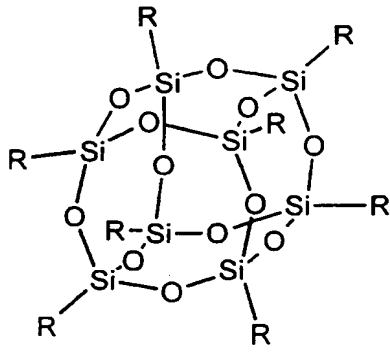


1

mit  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , usw. nach dieser Methodik hergestellt. Die basenkatalysierte Synthese der Verbindung (Isobutyl) $_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  wird dabei jedoch nicht beschrieben.

[0004] Lichtenhan et al. beschreiben ebenfalls die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871). Dabei wird auch die Synthese der Verbindung (Isobutyl) $_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  ausgehend von (Isobutyl) $\text{SiCl}_3$  beschrieben. Allerdings ist dazu nicht nur die Verwendung von toxischem Dichlormethan als Solvens, in dem das Monomer refluxiert wird, sondern ungünstigerweise auch die Isolierung des Polysilasesquioxans [(Isobutyl) $\text{SiO}_{1.5}$ ] $_{\infty}$  als Intermediat erforderlich. Nachteilig ist ebenso die Bildung von HCl als Nebenprodukt der hydrolytischen Kondensation. Die nachfolgende, in einem separaten Reaktionsschritt vollzogene basenkatalysierte Umwandlung des Polysilasesquioxanharzes unter Verwendung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid liefert dann [(Isobutyl) $_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ] in einer mäßigen Ausbeute von 30%. Nur durch dreifache Wiederholung der umständlichen Reaktionsprozedur kann die Ausbeute auf 60% gesteigert werden.

[0005] Die Aufgabe der Erfindung bestand deshalb darin, ein effizientes Verfahren zur Herstellung vollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane der Formel  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8 =$  substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff;  $a + b + c + d + e + f + g + h = 8$ ) und der Struktur 1

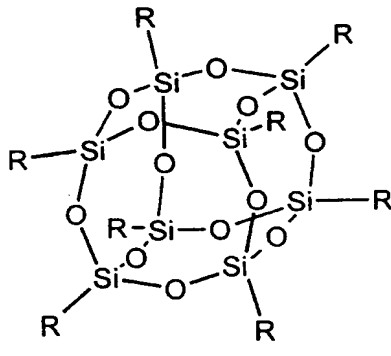


1

bereitzustellen, mit welchem es möglich ist, Silasesquioxane der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  und der Struktur 1 in kurzen Reaktionszeiten und hohen Ausbeuten, möglichst über 90% direkt herzustellen, ohne dabei den Umweg über die Synthese der polymeren Silasesquioxane gehen zu müssen.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise vollständig kondensierte oligomere Silasesquioxane der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  mit  $R^1 R^2 R^3 R^4 R^5 R^6 R^7 R^8$  leichter oder ungleicher substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff und  $a + b + c + d + e + f + g + h = 8$  und der Struktur 1 nach kurzen Reaktionszeiten und in außergewöhnlich hoher Ausbeute hergestellt werden können. Ein Umweg über die Isolierung von Polysilasesquioxanen als Reaktionsintermediate ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich, vielmehr können die monomeren Verbindungen des Typs  $RSiX_3$  direkt als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, wobei R = substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff und X eine zur Hydrolyse und/oder zur Kondensation befähigte Gruppe ist. Ebenso wenig ist die Verwendung chlorierter Lösemittel notwendig.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung oligomerer, vollständig kondensierter Silasesquioxane der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  und der Struktur 1



1

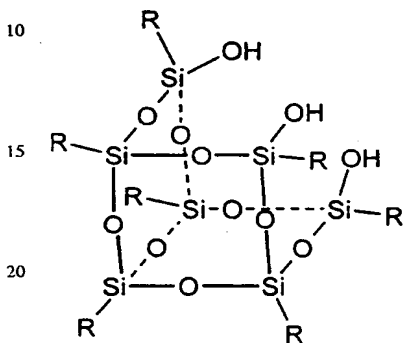
mit  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  = gleiche oder ungleiche, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylreste oder Wasserstoff und  $a + b + c + d + e + f + g + h = 8$ , welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Edukte monomere Verbindungen des Typs  $RSiX_3$  direkt unter Basenkatalyse zu oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  umgesetzt werden, wobei R ein substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest oder Wasserstoff sein kann und X eine zur Hydrolyse und/oder zur Kondensation befähigte Gruppe darstellt und wobei das Stoffmengenverhältnis der Summe aller Edukte des Typs  $RSiX_3$  zur Base zu Beginn der Umsetzung von 500 : 1 bis 3 : 1 beträgt.

[0008] Ebenso sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung oligomere Silasesquioxane, hergestellt nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 24 sowie die Verwendung dieser Silasesquioxane für die Synthese von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von funktionalisierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.

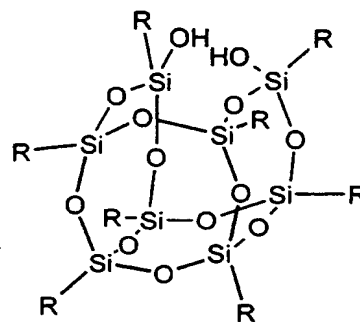
[0009] Der Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass Silasesquioxane der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  und der Struktur 1, die nicht nur direkt für Anwendungen zur Synthese und Modifizierung von Polymeren, sondern darüber hinaus als wichtige Ausgangsstoffe für weitere Derivatisierungen zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen und verschiedensten Folgeprodukten davon dienen, welche ihrerseits wiederum als Ausgangsstoffe für Katalysatoren sowie zur Synthese und Modifizierung von Polymeren dienen, mittels eines einfachen Verfahrens in hoher Ausbeute zur Verfügung gestellt werden können. Bislang waren Verbindungen der Struktur 1 lediglich in schlechten Ausbeuten nach langen Reaktionszeiten zugänglich, wobei die Synthese teilweise den Umweg über Polysilasesquioxane als isolierte Zwischenstufen erforderte.

[0010] Insbesondere die Bereitstellung eines besonders effektiven Verfahrens zur Herstellung von  $[(Isobutyl)_8 Si_8 O_{12}]$

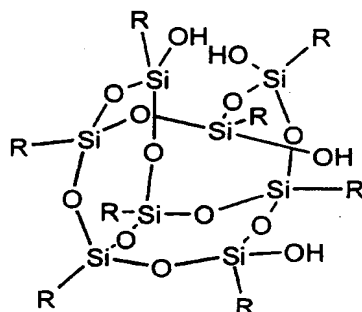
ist vorteilhaft, da die als Edukt verwendete Monomer-Vorstufe (Isobutyl)SiX<sub>3</sub> (X = OMe, OEt, Cl) kostengünstig in großtechnischem Maßstab zugänglich ist. Daneben sind Verbindungen der Formel R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> auch deshalb von zentraler Bedeutung in der Silasesquioxanchemie, da sie basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen wie z. B. R<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> 2 oder auch R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>2</sub> 3 und R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub> 4 umgesetzt werden können (Chem. Commun. 1999, 2309–10; Polym. Mater. Sci. Eng. 2000, 82, 301–2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen können, die ihrerseits wiederum für Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren eingesetzt werden können.



2

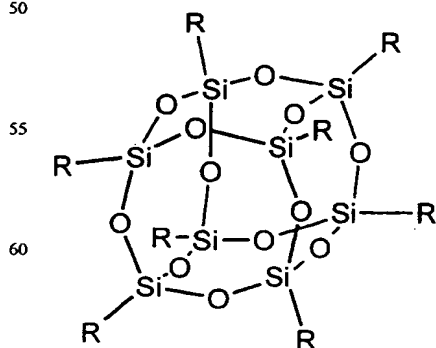


3



4

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass das Verfahren darauf beschränkt sein soll. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung oligomerer, vollständig kondensierter Silasesquioxane der Formel R<sup>1</sup><sub>a</sub>R<sup>2</sup><sub>b</sub>R<sup>3</sup><sub>c</sub>R<sup>4</sup><sub>d</sub>R<sup>5</sup><sub>e</sub>R<sup>6</sup><sub>f</sub>R<sup>7</sup><sub>g</sub>R<sup>8</sup><sub>h</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> und der Struktur 1



1

mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> = gleiche oder ungleiche, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylreste oder Wasserstoff und a + b + c + d + e + f + g + h = 8, zeichnet sich dadurch aus, dass als Edukte monomere Verbindungen des Typs RSiX<sub>3</sub> direkt unter Basenkatalyse zu oli-

gomerer Silasesquioxanen der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  umgesetzt werden, wobei R ein substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest oder Wasserstoff sein kann und X eine zur Hydrolyse und/oder zur Kondensation befähigte Gruppe darstellt und wobei das Stoffmengenverhältnis der Summe aller Edukte des Typs  $RSiX_3$  zur Base zu Beginn der Umsetzung von 500 : 1 bis 3 : 1 beträgt. Bei der Verwendung kleinerer Stoffmengenverhältnisse wird die Ausbeute an vollständig kondensierten Silasesquioxanen geringer, während die Ausbeute an nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen steigt.

[0012] Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Zugabe der Komponenten in ein Reaktionsgefäß. Nach der Zugabe der Komponenten aber auch schon während der Zugabe der Komponenten sollte dafür Sorge getragen werden, dass die Komponenten in der Reaktionsmischung ausreichend durchmischt werden. Dies kann auf eine dem Fachmann bekannte Art und Weise, z. B. durch Rühren oder durch Erzeugung turbulenter Strömungen erfolgen.

[0013] Bevorzugt werden als Edukte monomere Verbindungen des Typs  $RSiX_3$  mit  $X = OH, ONa, OK, OR', OCOR', OSiR'_3, Cl, Br, I$  oder  $NR'_2$ , besonders bevorzugt mit  $X = OH, OR', OCOR'$  oder  $Cl$ , wobei R' ein organischer Rest ist, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden als Edukte monomere Verbindungen des Typs  $RSiX_3$  mit  $X = OR'$ , wobei R' ein organischer Rest ist, eingesetzt.

[0014] Zur Steuerung bzw. Beschleunigung der Reaktion ist die Verwendung von Basen als Katalysatoren notwendig. Als basische Katalysatoren werden bevorzugt Verbindungen oder Ionen, ausgewählt aus  $OH^-, R'O^-, R'COO^-, R'NH^-, R'CONR'^-, R^- CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-, NR'_3, R'_3NO$ , wobei R' einen organischen Rest darstellt, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als basischer Katalysator zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus  $KOH, NaOH, (C_2H_5)_4NOH, C_6H_5CH_2(CH_3)_3NOH, (CH_3)_4NOH$  und  $(C_2H_5)_3N$  eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Alkalimetallhydroxiden wie  $KOH$ . Die Aufzählung dieser Beispiele schränkt die Erfindung in keiner Weise ein, da jedweder basische Katalysator verwendet werden kann.

[0015] Die basenkatalysierte Umsetzung erfolgt in Lösung. Als Lösemittel kann sowohl ein polares Solvens als auch ein unpolares Solvens verwendet werden. Als Lösemittel werden vorzugsweise halogenfreie Lösemittel, ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ether, Säuren, Ester, Anhydride, Alkane, Aromaten und Nitrile oder Mischungen dieser Lösemittel verwendet. Besonders bevorzugt werden Alkohole, Ether, Aceton, Acetonitril, Benzol oder Toluol als Lösemittel verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird Aceton, Methanol oder Ethanol oder eine Mischung zweier oder mehrerer dieser Verbindungen als Lösemittel eingesetzt.

[0016] Die Konzentration der Summe aller Edukte  $RSiX_3$  in der Reaktionslösung beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise von 0,01 mol/l bis 10 mol/l, bevorzugt von 0,1 mol/l bis 2 mol/l, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 mol/l und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,8 mol/l. Ganz besonders bevorzugt ist eine Monomer-Konzentration von 0,5 mol/l.

[0017] Entscheidend für den Erfolg des Verfahrens ist das Stoffmengenverhältnis von der Summe aller eingesetzten Edukte  $RSiX_3$  zur eingesetzten Base. Dieses beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren von 500 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 100 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt von 50 : 1 bis 10 : 1. Ganz besonders bevorzugt ist ein Stoffmengenverhältnis von 25 : 1. Die Verwendung höherer Mengen an Base führen nicht zu den vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  sondern zur Bildung unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane, wie dies z. B. in WO 01/10871, Seite 26, Zeilen 13 bis 21 beschrieben wird.

[0018] Es kann vorteilhaft sein, dem Reaktionsgemisch Wasser zuzusetzen. Teilweise reichen aber auch die vorhandenen Spuren an Wasser im Lösemittel bzw. erfolgt die Reaktion ohne das Vorhandensein von Wasser zu Beginn der Reaktion. Vorzugsweise wird zur Herstellung der vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Stoffmengenverhältnis von Wasser zur Summe der eingesetzten Edukte  $RSiX_3$  von 1000 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt von 100 : 1 bis 0,5 : 1, besonders bevorzugt von 50 : 1 bis 1 : 1 eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird ein Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 zu 2 : 1 gewählt.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einer Temperatur von  $-50$  bis  $300^\circ C$ , bevorzugt bei einer Temperatur von  $0$  bis  $200^\circ C$ , besonders bevorzugt bei einer Temperatur von  $20$  bis  $100^\circ C$  durchgeführt werden. Ganz besonders bevorzugt wird die Reaktion bei einer Temperatur durchgeführt, die unterhalb des Siedepunktes der Reaktionslösung liegt. Die Änderung der Temperatur während der Reaktion ist denkbar. Die Absenkung der Temperatur zum Ende der Reaktion hin, um das Produkt möglichst vollständig zu isolieren, kann vorteilhaft sein.

[0020] Das Verfahren kann kontinuierlich oder im Batchbetrieb durchgeführt werden.

[0021] Nach dem Ende der basenkatalysierten Umsetzung kann das Zielprodukt  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  auf eine dem Fachmann bekannte Art und Weise aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Vorzugsweise fällt das Zielprodukt aus der Reaktionslösung aus, wobei das Ausfällen durch geeignete Maßnahmen, wie z. B. Aussalzen oder Unterkühlen der Lösung unterstützt werden kann.

[0022] Optional kann zu Beginn der Reaktion eine geringe Menge des Zielproduktes  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  zur Reaktionslösung hinzugegeben werden, um eine bessere Ausfällung des Zielproduktes zu bewirken.

[0023] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem oligomere Silasesquioxane des Typs  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  der Struktur 1 mit  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 =$  substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff und  $a + b + c + d + e + f + g + h = 8$ , hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0024] Diese Silasesquioxane können zur Synthese und Modifizierung von Polymeren mit einem breiten Anwendungsfeld eingesetzt werden. Da zum einen über die R-Gruppe selbst, zum andern über eine Funktionalisierung der Charakter und das Eigenschaftsbild der Silasesquioxane breit variiert werden kann, ist eine Kombination mit allen gängigen Polymeren möglich. Eine Zugabe geeigneter Silasesquioxanprodukte kann die rheologischen Eigenschaften, die Klebe- und Verbundeigenschaften sowie die Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in einer Vielzahl von Polymeren günstig beeinflussen. Solche organischen Polymere sind z. B. Polyolefine, amorphe Polyalphaolefine, Polyamide, Copolyamide, Polyamidcompounds, Polyester, Copolyester, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate, Polyurethane, Phenolharze, Epoxidharze, Polysiloxane, Polysilane, Kautschuke, Kautschukcompounds, Polyvinylchlorid, Vinylchloridco-

- polymere, Polystyrol, Copolymere des Styrols, ABS-Polymere und Olefinco- und -terpolymere. Polyolefine, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polysiloxane, Polysilane, Phenolharze, Epoxidharze, Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymere, Polystyrol und Copolymere des Styrols, ABS-Polymere und Kautschuke können durch Blending mit den vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen des Typs  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  außerdem Composites bilden. Die resultierenden Polymere können beispielsweise in Form von Coatings, Lacken, spritzgegossenen oder extrudierten Formteilen, kalandrierten Folien, Schmierstoffen, Klebstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Fasern, Glasfasern oder Verpackungsmaterialien Anwendung finden. Daneben können sie als bioaktive und fungizide Produkte, für Elektronikmaterialien, in der Raumfahrt und zur Herstellung medizinischer Prothesen verwendet werden.
- [0025] Neben der Modifikation der Polymere durch Blending ist auch die Aufbringung der vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane des Typs  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  auf der Polymeroberfläche möglich. Die Wirkung der vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane des Typs  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  als Polymeradditive liegt darin, dass sie in den resultierenden Polymeren die Glas-, Zersetzungs- und damit die Gebrauchstemperatur erhöhen, die Reißfestigkeit, Schlagzähigkeit, Kratzfestigkeit und mechanische Härte erhöhen, die Dichte erniedrigen, die Wärmeleitfähigkeit, den thermischen Ausdehnungskoeffizient und die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität erniedrigen, die Oberflächenspannung und Adhäsion verändern, die Entflammbarkeit, Brennbarkeit und Hitzeentwicklung herabsetzen, die  $O_2$ -Permeabilität, die Oxidations- und Korrosionsstabilität erhöhen, die Verarbeitung vereinfachen und Schrumpfungprozesse eindämmen.
- [0026] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen des Typs  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  ( $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  = substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff;  $a + b + c + d + e + f + g + h = 8$ ) können für die Herstellung von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen verwendet werden. Beispiele für nicht vollständig kondensierte Silasesquioxane sind z. B. Verbindungen der Typen  $R_7 Si_7 O_9 (OH)_3$  2,  $R_8 Si_8 O_{11} (OH)_2$  3 und  $R_9 Si_9 O_{10} (OH)_4$  4. Diese und andere Verbindungen ihrerseits können nun wiederum zu verschiedenartig funktionalisierten Silasesquioxanen umgesetzt werden. Insbesondere Verbindungen des Typs  $R_7 Si_7 O_9 (OH)_3$  2 lassen sich durch verschiedenste f Derivatisierungen zu einer Vielzahl wertvoller funktionalisierter Silasesquioxane umsetzen. Diese funktionalisierten Silasesquioxane können z. B. Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Silyl-, Silylalkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Alkenyl-, Alkynyl-, Amino-, Phosphin-, Siloxan-, Silan- und Silanol-Gruppen bzw. damit modifizierte gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste aufweisen. Eine nachträgliche Modifizierung bzw. Substitution der Reste R ist selbstverständlich auch möglich. Die unvollständig kondensierten sowie insbesondere die funktionalisierten Silasesquioxane können ihrerseits durch Blending, Grafting, Polymerisation, Copolymerisation sowie Aufbringen auf einer Oberfläche zur Synthese und Modifizierung von Polymeren (z. B. Polyolefine, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polysiloxane, Polysilane, Phenolharze, Epoxidharze, Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymere, Polystyrol und Copolymere des Styrols, ABS-Polymere und Kautschuke) dienen. Die resultierenden Polymere können analog in den zuvor für die vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane des Typs  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  beschriebenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden, wobei die unvollständig kondensierten sowie die funktionalisierten Silasesquioxane die ebenfalls zuvor beschriebenen Eigenschaftverbesserungen der resultierenden Polymere hervorrufen. Neben der Verwendung als Polymeradditive können die unvollständig kondensierten sowie die funktionalisierten Silasesquioxane auch als solche als Pharmazeutika, Kosmetika, Fungizide und Bioactives verwendet werden.
- [0027] Die über die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen vollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d R^5_e R^6_f R^7_g R^8_h Si_8 O_{12}$  herstellbaren unvollständig kondensierten Silasesquioxane sowie die funktionalisierten Silasesquioxane können als Ausgangsverbindungen für Katalysatoren dienen. Die unvollständig kondensierten bzw. funktionalisierten Silasesquioxane können dabei durch Umsetzung mit Metallverbindungen homogene und heterogene Katalysatoren ausbilden, welche ihrerseits für Oxidationen, Metathese, C-C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisationen, Polymerisationen, Additionen, Reduktionen, Eliminierungen, Umlagerungen einsetzbar sind. Bevorzugt ist dabei die Umsetzung mit Metallverbindungen von Metallen der Nebengruppen inklusive der Lanthanoide und Actinoide und der 3. und 4. Hauptgruppe.
- [0028] Erfindungsgemäß hergestellte Silasesquioxane können insbesondere in Lacken und Druckfarben zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, des Absetzverhaltens, der Appliziereigenschaften sowie der Oberflächeneigenschaften des Lack- bzw. Druckfarbenfilms verwendet werden.
- [0029] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken:

## Beispiel 1

Synthese von  $(\text{Isobutyl})_8 Si_8 O_{12}$  aus  $(\text{Isobutyl})Si(\text{OMe})_3$

- [0030] Zu einer Lösung von 446 g (2.5 mol) Isobutyltrimethoxysilan  $(\text{Isobutyl})Si(\text{OMe})_3$  in 4300 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 6.4 g (0.11 mol) KOH in 200 ml  $H_2O$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 3 Tage bei 30°C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt  $(\text{Isobutyl})_8 Si_8 O_{12}$  wird in einer Ausbeute von 262 g (96%) erhalten.
- [0031] Optional können zu Beginn der Reaktion 10 g  $(\text{Isobutyl})_8 Si_8 O_{12}$  zur besseren Ausfällung des Produktes zugegeben werden.
- Reaktionsparameter:  $[Si] = 0.50 \text{ M}$ ,  $[OH^-] = 0.02 \text{ M}$ ,  $[H_2O] = 2.2 \text{ M}$ .

# DE 101 56 622 A 1

## Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

### Synthese von $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})\text{Si}(\text{OMe})_3$ (WO 01/10871)

[0032] 8.3 ml (0.05 mol)  $(\text{Isobutyl})\text{SiCl}_3$  werden unter starkem Rühren zu einer Mischung von 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 5 ml Wasser gegeben. Anschließend wird die Mischung über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase abdekantiert und über 5 g  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird polymeres  $[(\text{Isobutyl})\text{SiO}_{1.5}]_\infty$ -Harz in quantitativer Ausbeute gewonnen. Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum des Harzes zeigt eine breite Resonanz charakteristisch für Silasesquioxan-Harze und keine scharfe Resonanz, die diskreten polyedrischen Silasesquioxanen  $[(\text{Isobutyl})\text{SiO}_{1.5}]_n$  mit  $n = 6, 8, 10, 12, 14$  zugeordnet werden kann. Die basenkatalysierte Umsetzung des polymeren  $[(\text{Isobutyl})\text{SiO}_{1.5}]_\infty$ -Harzes wurde durch 48 Stunden Erhitzen in 25 ml Methylisobutylketon unter Rückfluss erreicht, wobei genug  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  zugegeben wurde, um eine stark basische Lösung zu erzeugen (ca. 2 ml einer 40% Lösung in Methanol). Nach Abdampfen des Lösungsmittels (25°C, 0.01 Torr) wurde ein harzartiger Feststoff erhalten, der mit 15 ml Aceton versetzt wurde. Nach Abfiltrieren werden 1.64 g (30% Ausbeute)  $[(\text{Isobutyl})\text{SiO}_{1.5}]_8$  als ein weißer, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Eindampfen der Aceton-Lösung führt zu weiterem polymeren  $[(\text{Isobutyl})\text{SiO}_{1.5}]_\infty$ -Harz, das nach basenkatalysierter Reaktion weiteres  $[(\text{Isobutyl})\text{SiO}_{1.5}]_8$  ergibt. Die Gesamtausbeute nach drei basenkatalysierten Umsetzungen ist typischerweise höher als 60%.

## Beispiel 3

### Synthese von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ aus $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

(Beispiel für die Synthese eines unvollständig kondensierten Silasesquioxans)

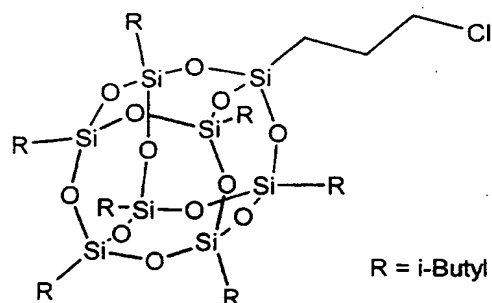
[0033] Bei einer Temperatur von 55°C werden 55 g (63 mmol)  $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  in 500 ml eines Aceton-Methanol-Gemisches (Volumenverhältnis 84 : 16) gegeben, welches 5.0 ml (278 mmol)  $\text{H}_2\text{O}$  und 10.0 g (437 mmol)  $\text{LiOH}$  enthält. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 18 h bei 55°C gerührt und danach zu 500 ml 1 N Salzsäure gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  gewaschen. Nach Trocknen an Luft werden 54.8 g (96%)  $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  erhalten.  
Reaktionsparameter:  $[\text{Si}] = \text{ca. } 1.0 \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 0.87 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.56 \text{ M}$ .

## Beispiel 4

### Umsetzung von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ mit 3-Chloropropyltrimethoxysilan

(Beispiel für die Synthese eines funktionalisierten Silasesquioxans)

[0034] Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol)  $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  in 20 ml THF werden bei 20°C 2.4 ml 3-Chloropropyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml  $\text{Et}_4\text{NOH}$  (35% Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , 1.2 mmol Base, 18 mmol  $\text{H}_2\text{O}$ ) wird über Nacht gerührt. Die resultierende weiße Suspension wird mit 100 ml  $\text{MeOH}$  versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit zweimal 50 ml Aceton gewaschen. Man erhält 6.0 g (60% Ausbeute) 5.



5

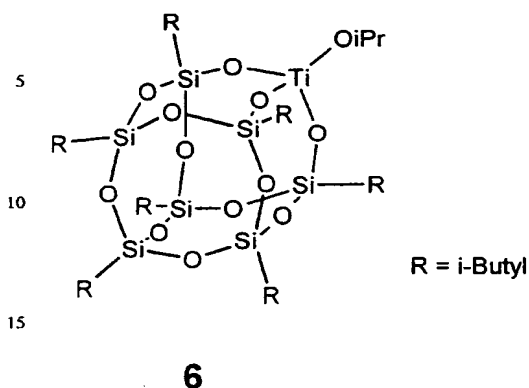
## Beispiel 5

### Umsetzung von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ mit $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$

(Beispiel für die Synthese eines Katalysators)

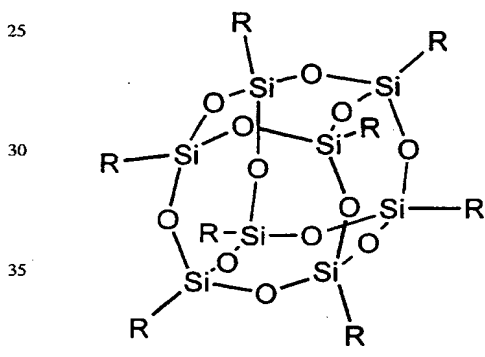
[0035] Zu 2.37 g (3 mmol)  $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  in 25 ml Hexan wurden 0.91 ml (3 mmol)  $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$  gegeben. Diese Mischung wurde bei einer Temperatur von 50°C für 1.5 h gerührt. Nach Beendigung des Rührens wurde das Lösungsmittel verdampft. Es wurden 2.59 g eines weißen Pulvers erhalten, welches durch ein  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) und ein

$^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) als die Verbindung 6 identifiziert wurde.



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung oligomerer, vollständig kondensierter Silasesquioxane der Formel  $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{R}^3_c\text{R}^4_d\text{R}^5_e\text{R}^6_f\text{R}^7_g\text{R}^8_h\text{Si}_8\text{O}_{12}$  und der Struktur 1



mit  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$  = gleiche oder ungleiche, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylreste oder Wasserstoff und  $a + b + c + d + e + f + g + h = 8$ , **dadurch gekennzeichnet**, dass als Edukte monomere Verbindungen des Typs  $\text{RSiX}_3$  direkt unter Basenkatalyse zu oligomeren Silasesquioxanen der Formel  $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{R}^3_c\text{R}^4_d\text{R}^5_e\text{R}^6_f\text{R}^7_g\text{R}^8_h\text{Si}_8\text{O}_{12}$  umgesetzt werden, wobei R einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff und X eine zur Hydrolyse und/oder zur Kondensation befähigte Gruppe bedeuten und wobei das Stoffmengenverhältnis der Summe aller Edukte des Typs  $\text{RSiX}_3$  zur Base zu Beginn der Umsetzung von 500 : 1 bis 3 : 1 beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Edukte monomere Verbindungen des Typs  $\text{RSiX}_3$  eingesetzt werden, wobei  $\text{X} = \text{OH}, \text{ONa}, \text{OK}, \text{OR}', \text{OCOR}', \text{OSiR}'_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  oder  $\text{NR}'_2$  und R' einen organischen Rest darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Edukte monomere Verbindungen des Typs  $\text{RSiX}_3$  eingesetzt werden, wobei  $\text{X} = \text{OH}, \text{OR}', \text{OCOR}'$  oder  $\text{Cl}$  und R' einen organischen Rest darstellt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator eine Verbindung oder ein Ion, ausgewählt aus  $\text{OH}^-, \text{R}'\text{O}^-, \text{R}'\text{COO}^-, \text{R}'\text{NH}^-, \text{R}'\text{CONR}'^-, \text{R}'^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{NR}'_3, \text{R}'_3\text{NO}$ , wobei R' einen organischen Rest darstellt, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator  $\text{KOH}, \text{NaOH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{NOH}, (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  und/oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator  $\text{KOH}$  eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Lösung durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel halogenfreie Lösemittel, ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ether, Säuren, Ester, Anhydride, Alkane, Aromaten und Nitrile oder Mischungen dieser Lösemittel verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Aceton, Methanol oder Ethanol oder eine Mischung zweier oder mehrerer dieser Verbindungen als Lösemittel eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis der Summe aller Edukte des Typs  $\text{RSiX}_3$  zur Base von 100 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis der Summe aller Edukte des Typs  $\text{RSiX}_3$  zur Base von 50 : 1 bis 10 : 1 beträgt.



12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die basenkatalysierte Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis von eingesetztem Wasser zu der Summe aller Edukte des Typs  $\text{RSiX}_3$  von 1000 : 1 bis 0,1 : 1 beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Stoffmengenverhältnis von eingesetztem Wasser zu der Summe aller Edukte des Typs  $\text{RSiX}_3$  von 10 : 1 bis 2 : 1 beträgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die basenkatalysierte Umsetzung bei einer Temperatur von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die basenkatalysierte Umsetzung bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der oligomeren Silasesquioxane bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Ausgangskonzentrationen der Edukte des Typs  $\text{RSiX}_3$  in der Lösung 0,01 mol/l bis 10 mol/l beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Ausgangskonzentrationen der Edukte des Typs  $\text{RSiX}_3$  in der Lösung 0,3 mol/l bis 0,8 mol/l beträgt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass oligomere vollständig kondensierte Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  mit  $\text{R}$  = substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff hergestellt werden.
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein oligomeres vollständig kondensiertes Silasesquioxan der Formel  $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  hergestellt wird.
22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Edukt für die Herstellung von  $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  monomere Verbindungen des Typs  $(\text{Isobutyl})\text{SiX}_3$  eingesetzt werden, wobei  $\text{X}$  eine zur Hydrolyse und/oder Kondensation befähigte Gruppe ist.
23. Oligomere Silasesquioxane, hergestellt nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 22.
24. Verwendung oligomerer Silasesquioxane gemäß Anspruch 23 für die Synthese von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von funktionalisierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.
25. Verwendung oligomerer Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  ( $\text{R}$  = substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder Wasserstoff) und der Struktur 1 für die Synthese von nicht vollständig kondensierten Silasesquioxanen, von funktionalisierten Silasesquioxanen, von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese oder Modifizierung von Polymeren.
26. Verwendung oligomerer Silasesquioxane gemäß Anspruch 23 zur Verbesserung der Klebe- und Verbundeigenschaften, der rheologischen Eigenschaften und/oder der Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in Polyolefinen, in amorphen Polyalphaolefinen, in Polyamiden, in Copolyamiden, in Polyamidcompounds, in Polyestern, in Copolyestern, in Polyacrylaten, in Polymethacrylaten, in Polycarbonaten, in Polyurethanen, in Phenolharzen, in Epoxidharzen, in Polysiloxanen, in Polysilanen, in Kautschuk, in Kautschukcompounds, in Polyvinylchlorid, in Vinylchloridcopolymeren, in Polystyrol, in Copolymeren des Styrols, in ABS-Polymeren und Olefinco- und -terpolymeren.
27. Verwendung oligomerer Silasesquioxane gemäß Anspruch 23 in Lacken und Druckfarben zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, des Absetzverhaltens, der Appliziereigenschaften sowie der Oberflächeneigenschaften des Lack- bzw. Druckfarbenfilms.

- Leerseite -